

月桂酸和硫脲在饱和CO₂和SRB共存污水中 缓蚀行为的研究

吴亚楠 张帆 刘宏伟 刘宏芳

华中科技大学化学与化工学院材料与环境化学研究所 武汉 430074

摘要:通过电化学方法、腐蚀失重法、超景深三维立体显微镜和菌量测定等方法,研究了常用缓蚀剂(月桂酸、硫脲)在含有硫酸盐还原菌(SRB)的饱和CO₂产出水中的缓蚀行为。结果表明:在无菌饱和CO₂介质中,月桂酸、硫脲对碳钢的最大缓蚀率分别为:98.6%和94.6%,且二者均是主要控制阴极抑制型缓蚀剂。在含SRB饱和CO₂介质中,月桂酸和硫脲的缓蚀性能下降,缓蚀率分别只有62.9%和53.5%,且碳钢试片表面出现大量腐蚀坑。菌量测定结果表明,月桂酸和硫脲能够促进SRB生长,且SRB代谢产物阻碍月桂酸和硫脲在碳钢金属表面吸附,因此,这两种缓蚀剂均不适用于含有SRB的工况环境中。

关键词:CO₂腐蚀 微生物 缓蚀剂 20#碳钢

中图分类号:O646 文献标识码:A 文章编号:1002-6495(2015)03-0219-07

Corrosion Inhibition Performance of Lauric Acid and Thiourea for Carbon Steel in a CO₂-saturated and SRB-containing Artificial Sewage

WU Yanan, ZHANG Fan, LIU Hongwei, LIU Hongfang

Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Corrosion inhibition performance of common inhibitors such as lauric acid and thiourea for carbon steel in a CO₂-saturated and SRB-containing artificial sewage was studied by means of electrochemical methods, mass loss method, three-dimensional stereoscopic microscope and quantitative measurement of the bacteria amount. The results show that in a sterilized and CO₂-saturated medium, the inhibition efficiencies of lauric acid and thiourea were 98.6%, 94.6% respectively; the two inhibitors lauric acid and thiourea were all mix-type inhibitors which mainly suppress the cathodic process. In the SRB-containing and CO₂-saturated medium, lauric acid and thiourea exhibit low inhibition efficiency: 62.9% and 53.5%, respectively, while there exist a lot of corrosion pits on the steel surface; and the inhibitors lauric acid and thiourea can promote the growth of SRB, while the metabolites of SRB prevent the adsorption of lauric acid and thiourea on the metal surface. Therefore, the two inhibitors may not be suitable to apply in those SRB-containing environments.

Key words: CO₂ corrosion, microorganism, inhibitor, 20# carbon steel

定稿日期:2014-07-18

基金项目:国家自然科学基金项目(51171067)和深圳市基础研发基金项目(JC201005310696A)资助

作者简介:吴亚楠,女,1990年生,硕士生

通讯作者:刘宏芳, E-mail: liuhf@hust.edu.cn, 研究方向为材料与环境化学,应用环境微生物学

DOI: 10.11903/1002.6495.2014.208

1 前言

CO₂是一种典型的腐蚀气体,当它溶于水时会呈弱酸性,在潮湿环境会对材料造成严重的腐蚀^[1-3]。CO₂腐蚀即为油气中的CO₂溶于水生成H₂CO₃引起的电化学腐蚀以及在材料表面覆盖了腐蚀产物后构成了电偶腐蚀,加速碳钢的局部腐蚀^[4-6]。除此之外,在油气田污水中,管线材料的破坏还常伴随着微生物腐蚀(MIC)。而MIC^[7-9]是由细菌和真菌的存在及其活动所引起的腐蚀,硫酸盐还原菌(SRB)是引起微生物腐蚀的主要细菌之一,是严格厌氧型微生物^[10]。它能够将SO₄²⁻转换成S⁰,广泛存在于油田管道中。SRB通过自身的代谢活动会产生大量的胞外聚合物(EPS),大量的EPS包裹着SRB和其他有机物质会在材料表面形成一层生物膜,同时SRB自身生命活动也能改变生物膜/金属界面的电化学过程,进而影响金属材料的腐蚀^[11,12]。因此,在CO₂和SRB共存体系中,微生物腐蚀加剧,更易产生垢下腐蚀^[13]。

缓蚀剂是指添加少量、微量就能防护金属被腐蚀的化学物质,它通过物理、化学吸附在金属材料表面形成膜结构,从而隔离金属与腐蚀介质,减小金属腐蚀,该技术广泛应用在油气管道及CO₂防腐中^[14-16]。而SRB代谢产生的腐蚀产物在基体材料表面吸附形成生物膜,不仅能阻碍有毒化学品进入其内部,而且膜下细菌能利用水体中有机物满足自身生长繁殖需要^[17]。因此,本文选择了常见缓蚀剂月桂酸和硫脲,研究了其在饱和CO₂和SRB共存油田污水中的缓蚀行为,为缓蚀剂在实际工况条件下的应用提供理论依据和技术支撑。

2 实验方法

实验所用的材料为20#碳钢,化学成分(质量分数,%)为:C 0.10, Si 0.20, Mn 0.37, P 0.019, S 0.012, Fe 余量,将材料加工成两种试样:50 mm×12 mm×2 mm的试片,用于失重及腐蚀形貌观察;φ 10 mm×10 mm的圆柱形试样,将非工作面用环氧树脂封涂,使有效工作面积为0.785 cm²,用于电化学测试。试样未用砂纸逐级打磨至1200#,蒸馏水冲洗,无水乙醇脱脂后置于真空干燥箱中24 h后备用,实验前用紫外灯灭菌30 min。实验所用试剂均为分析纯。

实验所用菌种从吉林油田分离得到,用API-RP38推荐的SRB培养基,成分为:乳酸钠4.0 mL/L,酵母浸汁液1.0 g/L,维生素C 0.1 g/L, MgSO₄·7H₂O 0.2 g/L, K₂HPO₄ 0.01 g/L, NaCl 10.0 g/L, 蒸馏水1 L。将培养基pH值调节至7.0~7.2之间,采用蒸汽压力灭菌锅在121 °C下灭菌20 min,冷却并加入经紫外

消毒的(NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O 0.2 g 备用。实验模拟污水主要成分(mg/L)为:总矿物质质量为11544, K⁺和Na⁺ 4053, Mg²⁺ 7.5, Ca²⁺ 37.7, Cl⁻ 4486, SO₄²⁻ 854, HCO₃⁻ 2105。

将月桂酸、硫脲两种缓蚀剂分别加入到无菌饱和CO₂模拟污水中,缓蚀剂采用不同浓度(0, 10, 20, 40, 60, 80和100 mg/L),使用电化学工作站CS350,以20#碳钢为工作电极测试极化曲线,然后拟合数据比较缓蚀剂缓蚀效果。

将活化后的SRB菌液接种到灭菌后的饱和CO₂模拟污水中,SRB菌液:溶液总体积=1:11(文中提到的接种模拟污水都是按照这个比例),于37 °C恒温箱中培养4 d后,取出一定含SRB菌溶液,测试添加不同浓度(0, 10, 20, 50和100 mg/L)缓蚀剂后的电化学阻抗、极化曲线,对不同缓蚀剂进行评价。

电化学测试是在CorrTest (CS350) 电化学工作站进行的。采用标准的三电极体系,工作电极为20#碳钢,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。测量电极在体系溶液的电化学阻抗谱(EIS)以及动电位极化曲线。EIS在自腐蚀电位下进行测试,激励信号为10 mV的正弦波,测试频率范围为10⁻²~10⁵ Hz,后通过ZView2软件拟合实验数据进行分析;动电位扫描速度为0.5 mV/s,电位扫描范围为相对于腐蚀电位±200 mV,后通过CView2软件拟合实验数据进行分析。

按照SRB菌溶液总体积为1:11接种SRB到330 mL的3个培养瓶中,分别添加无缓蚀剂和50 mg/L的月桂酸、硫脲,培养11 d后,进行挂片失重、形貌分析,以及菌量的测定。在(37±1) °C下,选用试片分别完全浸泡于上述介质溶液11 d,由腐蚀前、后试片的失重计算缓蚀剂的缓蚀效率。清除腐蚀产物的试片干燥后,利用超景深三维显微镜系统VHX-1000对试样腐蚀形貌进行分析。菌量检测根据SY/T 0532-93采用三管平行测定SRB最大可能菌量(MPN)。

3 结果和讨论

3.1 无SRB条件下硫脲和月桂酸缓蚀行为研究

图1分别为含有不同浓度的月桂酸、硫脲缓蚀剂在饱和CO₂模拟污水中20#碳钢的极化曲线图。采用图2所示的等效电路对其进行拟合,所对应的拟合数据、腐蚀速率以及缓蚀率见表1。结合图1和表1可以看出,相对于空白溶液,加入月桂酸缓蚀剂之后,腐蚀电位显著上升,且随着缓蚀剂浓度的增大,腐蚀电位依次增大。而腐蚀电流明显减小。通过极化曲线可以看出,月桂酸是一种主要控制阴极

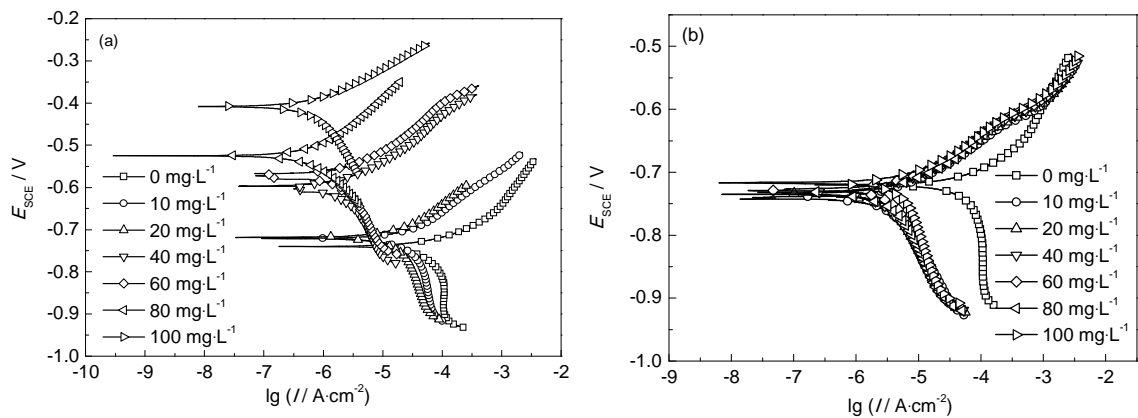


图1 含有不同浓度的缓蚀剂和CO₂模拟污水中20#碳钢的极化曲线
Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of 20# carbon steel in the presence of CO₂ and different concentrations of lauric acid (a) and thiourea (b)

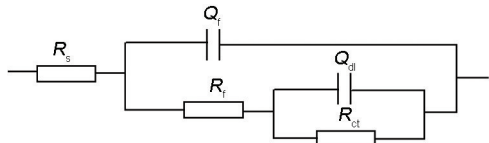


图2 等效电路图
Fig.2 Equivalent circuit models of EIS (R_s , electrolyte solution resistance; R_f , film resistance; C_f , film capacitance; R_s , charge transfer resistance; C_{dl} , double-layer capacitance)

混合型缓蚀剂。
由表1的腐蚀数据可以看出,随着月桂酸的浓度的增加,缓蚀率呈现先急剧增大后缓慢减小的趋势,当月桂酸浓度为80 mg/L时,缓蚀率达到最大值,为98.6%。而相对于空白溶液,加入硫脲缓蚀剂,腐蚀电位并没有发生明显变化,而腐蚀电流则明显减小。
而不同硫脲浓度下的极化曲线趋近相同,腐蚀电流波动不大,缓蚀率呈现先增大后减小的趋势,硫

表1 含不同硫脲和月桂酸饱和和浓度下20#碳钢的极化曲线拟合数据
Table 1 Electrochemical parameters fitted from the potentiodynamic polarization curve of 20# carbon steel in the different concentrations of corrosion inhibitor

Inhibitor	C mg·L ⁻¹	E _{corr} mV	B _a mV·dec ⁻¹	B _c mV·dec ⁻¹	I _{corr} μA·cm ⁻²	Corrosion rate / mm·a ⁻¹	Inhibition efficiency / %
Lauric acid	0	-743	72.8	492	61.9	0.730	---
	10	-719	112	406	29.3	0.351	52.1
	20	-719	112	402	20.3	0.242	67.1
	40	-601	95	261	2.4	0.028	96.2
	60	-578	99	221	2.1	0.025	96.6
	80	-521	127	187	0.95	0.010	98.6
	100	-408	82	252	0.089	0.011	98.5
Thiourea	0	716	77.1	459	67.3	0.792	---
	10	744	66.1	179.9	4.12	0.0485	93.9
	20	742	65.5	187.6	3.78	0.0445	94.4
	40	743	68.5	198.2	3.64	0.0429	94.6
	60	733	62.4	229.1	4.08	0.0480	93.9
	80	740	62.6	305.2	4.30	0.0507	93.6
	100	720	62.6	305.2	5.68	0.0669	91.6

脲在 10 mg/L 就有很好的缓蚀性能,缓蚀率已经可以达到 93.9%。通过极化曲线可以看出,硫脲也是一种控制阴极为主的混合型 CO₂ 缓蚀剂。当硫脲浓度为 40 mg/L,最大缓蚀率是 94.6%。

因此在饱和 CO₂ 模拟水中,月桂酸缓蚀剂最佳使用浓度为 80 mg/L,缓蚀率可以达到 98.6%;硫脲缓蚀剂最佳使用浓度为 40 mg/L,缓蚀率为 94.6%。在无菌饱和 CO₂ 模拟水中,月桂酸、硫脲都具有高效的缓蚀性能。

3.2 月桂酸在 SRB 存在条件下缓蚀行为研究

由图 3 的 Bode 图可以看出,空白组和添加月桂酸的 Bode 图同样在低频区出现不对称的相位峰,含有两个时间常数,采用 ZView2 软件进行拟合,等效电路如图 2,拟合误差均在 10% 以内,拟合效果较好。从图 3b 可以看出,随着月桂酸浓度的增加,Bode 图变化趋势较小,可以认为,碳钢表面可能主要以 SRB 代谢产生的腐蚀产物 FeS 为主,还可以推断出月桂酸在 SRB 存在条件下,难以在金属表面吸附成膜,对金属基体起到保护作用。由表 2 的拟合数据可以看出,随着月桂酸的浓度增加,膜电阻 R_f 的值不断增大,表明随着月桂酸浓度的增加,膜的稳定性

和致密性增加。但是,总的来说随着传递电阻 R_t 呈增加的趋势,其变化范围还是很小。结合膜电阻和传递电阻的拟合数据,月桂酸缓蚀剂在 SRB 存在条件下缓蚀效果较差,可以推断出可能是因为月桂酸作为 SRB 的营养物质被分解代谢,因此,月桂酸起不到缓蚀剂的作用。另外一方面,月桂酸作为营养物质促进了 SRB 的代谢生长,使电极表面的腐蚀产物增加,从而使腐蚀产物膜电阻增加,也可能降低了电极表面的均匀腐蚀速度,从而月桂酸的存在使传递电阻略有增加。由以上分析可以看出,月桂酸缓蚀剂在 SRB 存在条件下,缓蚀效果较差。

从图 4 中可以看出,随着月桂酸浓度的不断增大,反应过程的阴阳极斜率几乎没有变化,因此可以认为月桂酸在 SRB 存在条件下对腐蚀过程没有起到显著的影响。采用 CView2 软件对图 4 数据进行拟合,拟合结果如表 3。从表 3 可以看出,加入月桂酸之后,电极腐蚀速率明显降低,但是随着月桂酸浓度的不断增加,腐蚀速率变化范围较小,由此可以推断出电极腐蚀速率的降低并不是因为月桂酸的缓蚀作用,而是有可能因为月桂酸的存在,促进了 SRB 的代谢活动,从而使电极表面的腐蚀产物膜更为致密,

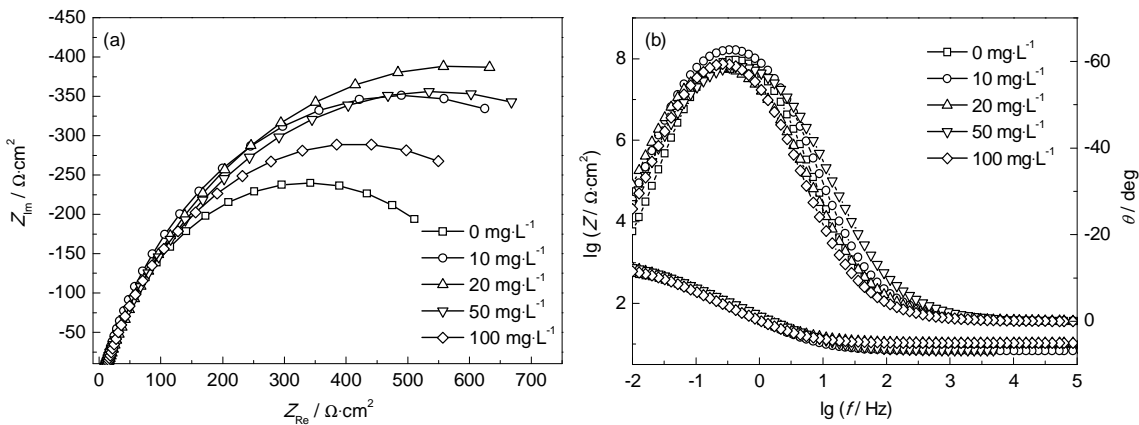


图 3 含有不同浓度的月桂酸在饱和 CO₂ 含 SRB 模拟污水中 20# 碳钢的电化学阻抗图

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) plots of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of lauric acid

表 2 含有不同浓度的月桂酸的饱和 CO₂ 含 SRB 模拟污水中 20# 碳钢的电化学阻抗图拟合所得电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters fitted from EIS of 20# carbon steel in the different concentrations of lauric acid

C mg·L ⁻¹	R_s Ω·cm ²	C_f 10 ⁻⁴ F·cm ⁻²	C_f -n 456	R_f Ω·cm ²	C_{dl} 10 ⁻⁴ F·cm ⁻²	C_{dl} -n 456	R_t Ω·cm ²
0	8.52	24.2	0.991	13.3	45.1	0.660	765
10	7.24	20.7	0.989	20.6	46.5	0.702	1103
20	11.2	27.7	0.944	35.2	42.8	0.703	1121
50	7.42	25.1	0.918	59.82	39.1	0.682	1086
100	10.5	46.9	0.870	75.2	29.9	0.660	835

chinaXiv:202303.10639v1

降低了电极表面的均匀腐蚀速率,这也与电化学阻抗分析结果一致。而当月桂酸的浓度达到100 mg/L时,腐蚀速率突然增大,可以认为是在高浓度的条件下,月桂酸产生竞争吸附,导致部分的SRB腐蚀产物膜脱落,从而导致碳钢材料的腐蚀速率增大。

3.3 硫脲在SRB存在条件下缓蚀行为研究

从图5的Bode图可以看出,硫脲与月桂酸的变

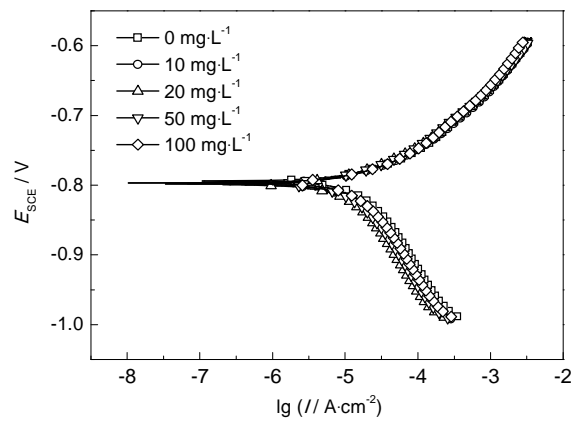


图4 含有不同浓度的月桂酸饱和CO₂和SRB模拟污水中20#碳钢的极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of lauric acid

化趋势十分相似,空白组和添加硫脲的bode图中,同样在低频区出现不对称的相位峰,采用Zview2软件进行拟合,等效电路如图2,拟合误差均在10%以内,拟合效果较好。从图5b可以看出,随着硫脲浓度的增加,Bode图趋势没有很大的变化,因此,同样地可以认为,碳钢表面主要是SRB代谢产生的腐蚀产物FeS,而且,硫脲在有SRB存在的条件下,很难在金属材料表面吸附成膜,无法起到保护金属材料的作用。

由表4的拟合数据可以看出,随着硫脲的浓度增加,膜电阻R_f和电荷传递电阻R_c变化范围很小,即表明硫脲缓蚀剂可能作为SRB的营养物质而被分解代谢掉,无法在碳钢材料表面吸附成膜,也就不能减少碳钢材料与侵蚀性成分的接触,并不能有效提高材料的抗腐蚀性能。因此,在SRB培养环境中,硫脲无法影响抑制腐蚀过程。

图6为20#碳钢在含不同浓度硫脲的饱和CO₂和SRB培养溶液中的极化曲线,与月桂酸的极化曲线趋势相似,从图中可以看出:随着硫脲浓度的不断增大,反应过程的阴阳极斜率也几乎没有变化,因此,硫脲对该腐蚀过程没有影响。表5为20#碳钢在含不同浓度硫脲的饱和CO₂和SRB培养溶液中的极

表3 含不同月桂酸浓度下20#碳钢的极化曲线拟合数据

Table 3 Electrochemical parameters fitted from the potentiodynamic polarization curve of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of lauric acid

C	E _{corr}	B _a	B _c	I _{corr}	Corrosion rate
mg·L ⁻¹	mV	mV·dec ⁻¹	mV·dec ⁻¹	μA·cm ⁻²	mm·a ⁻¹
0	-811	87.6	158	21.6	0.254
10	-799	62.1	167	12.1	0.166
20	-803	67.2	169	12.9	0.152
50	-795	57.6	169	13.2	0.155
100	-793	58.0	171	15.3	0.181

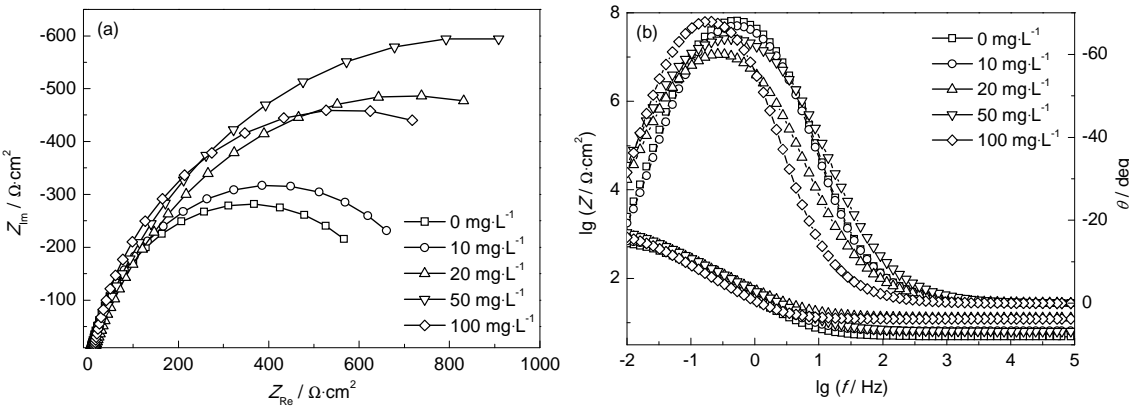


图5 含有不同浓度的硫脲在饱和CO₂含SRB模拟污水中20#碳钢的电化学阻抗图

Fig.5 Nyquist (a) and Bode (b) plots of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of thiourea

化曲线的拟合数据,随着硫脲的浓度的不断增加,腐蚀电位和腐蚀电流并没有发生明显变化,且与不添加硫脲缓蚀剂的空白组实验相比,添加硫脲缓蚀剂后,碳钢材料的自腐蚀电位略有负移,由此看来并没有有效提高材料的抗腐蚀性能。腐蚀速率在小范围内波动,因此可以认为硫脲对腐蚀速度的影响不大,这表明硫脲在含SRB的CO₂环境无法在金属表面吸附成膜,从而起到抑制腐蚀的作用。

表 4 含有不同浓度的硫脲的饱和 CO₂ 含 SRB 模拟污水中 20# 碳钢的电化学阻抗图拟合所得电化学参数
Table 4 Electrochemical parameters fitted from EIS of 20# carbon steel in the different concentrations of thiourea

C $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	R_s $\Omega\cdot\text{cm}^2$	C_f $10^{-4}\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	C_{f-n}	R_f $\Omega\cdot\text{cm}^2$	C_{dl} $10^{-4}\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$	C_{dl-n}	R_t $\Omega\cdot\text{cm}^2$
0	4.81	52.5	0.871	34.6	13.9	0.998	629
10	6.43	35.3	0.903	30.9	18.2	0.875	722
20	12.9	25.8	0.882	46.1	27.3	0.841	1121
50	6.55	22.5	0.924	47.8	29.9	0.811	1387
100	12.1	57.6	0.894	16.2	17.3	0.888	1066

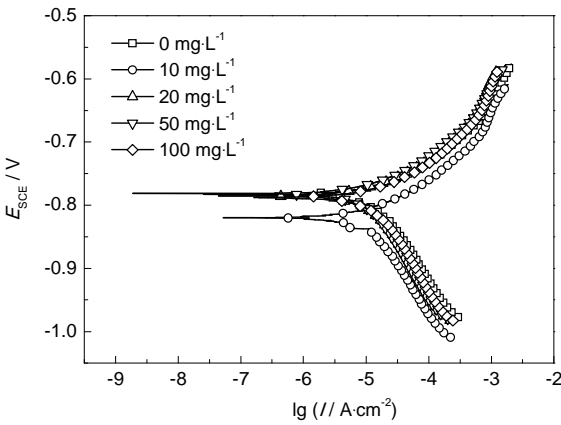


图 6 含有不同浓度的硫脲的饱和 CO₂ 和 SRB 模拟污水中 20# 碳钢的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization curves of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of thiourea

3.4 腐蚀失重

将 20# 碳钢分别置于饱和 CO₂ 含 SRB 模拟污水中在 37 °C 恒温培养 11 d, 采用静态腐蚀失重法两种缓蚀剂缓蚀效率分别为: 月桂酸 62.9%, 硫脲 53.5%, 月桂酸优于硫脲。

3.5 清除腐蚀产物形貌分析

图 7 为 20# 碳钢在无缓蚀剂和分别添加了月桂酸、硫脲的 SRB 饱和 CO₂ 污水中培养 11 d 后, 去除表

表 5 含不同硫脲浓度下 20# 碳钢的极化曲线拟合数据
Table 5 Electrochemical parameters fitted from the potentiodynamic polarization curve of 20# carbon steel in the presence of CO₂, SRB and different concentrations of thiourea

C $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	E_{corr} mV	B_a $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	B_c $\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1}$	I_{corr} $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Corrosion rate / $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
0	-784	62.6	150	13.4	0.157
10	-819	64.2	160	11.1	0.130
20	-786	63.5	164	11.6	0.136
50	-783	63.4	172	10.7	0.126
100	-790	69.7	177	14.8	0.174

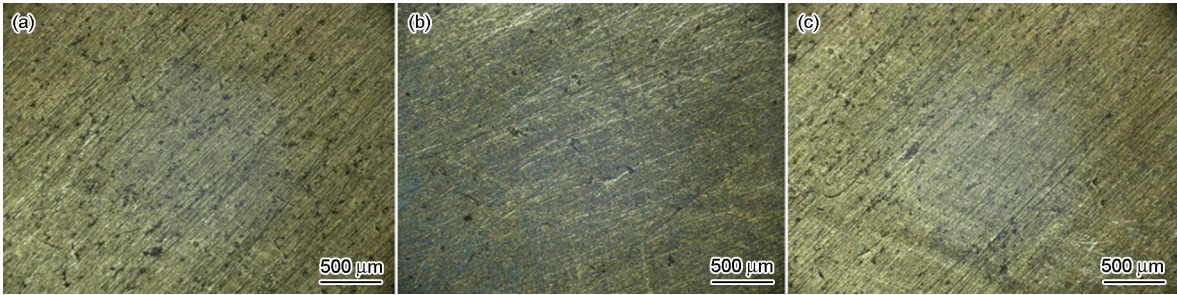


图 7 在 37 °C 挂片培养 11 d 后清除腐蚀产物的表面形貌图

Fig.7 Corrosion morphologies of 20# carbon steel after removing corrosion products for cultivating 11 d: (a) blank, (b) lauric acid, (c) thiourea

chinaXiv:202303.10639v1

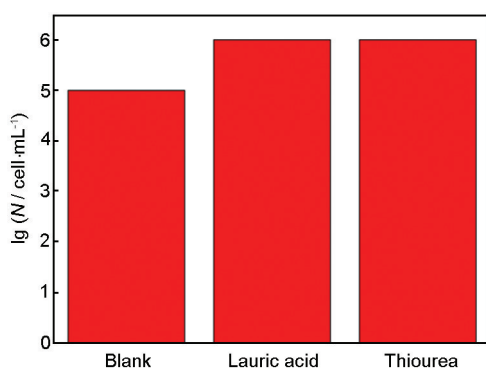


图8 空白和添加缓蚀剂后 37 °C 挂片培养 11 d 后体系中的菌量

Fig.8 Amount of SRB after cultivating 11 d in the different systems

面腐蚀产物后的形貌图。未添加缓蚀剂的条件下,由于SRB和CO₂的同时存在,碳钢表面出现很多较大的点蚀坑,可见腐蚀相当严重;添加月桂酸后,碳钢表面仅仅局部出现腐蚀;而添加硫脲,碳钢表面也出现大量点蚀,腐蚀较为严重,但是明显比空白下的腐蚀要轻。碳钢腐蚀形貌和静态失重数据是一致的。

3.6 菌量测定

将等量SRB接种到3个分别为无缓蚀剂、含有月桂酸、含有硫脲的饱和CO₂模拟污水瓶中,在(37±1) °C下培养11 d后,检测3种溶液中的SRB含量,结果见图8。可以看到空白组中SRB菌量数量级为5,添加月桂酸和硫脲缓蚀剂的实验组中,菌量数量级为6,比空白组高出一个数量级,表明实验中添加的月桂酸和硫脲是一种营养源,加速了SRB的生长代谢。

4 结论

在饱和CO₂模拟水中,月桂酸缓蚀剂最佳使用浓度为80 mg/L,缓蚀率可以达到98.6%;硫脲缓蚀剂最佳使用浓度为40 mg/L,缓蚀率为94.6%。在无菌饱和CO₂模拟水中,月桂酸、硫脲都具有高效的缓蚀性能。而在含SRB的饱和CO₂模拟污水中,电化学方法、腐蚀失重、形貌分析、以及菌量测试的结果表明,SRB的代谢产物阻碍了月桂酸和硫脲缓蚀剂在金属表面成膜,而导致月桂酸和硫脲的失效。因此,月桂酸和硫脲在饱和CO₂和含有SRB的实际工况条件下并不适用,不能有效抑制碳钢材料的腐蚀。另外,月桂酸和硫脲会促进SRB的生长代谢。

参考文献

[1] Wu Q, Zhang Z, Dong X, et al. Corrosion behavior of low-alloy

steel containing 1% chromium in CO₂ environments [J]. Corros. Sci., 2013, 75: 400

[2] Lin Y, Zhu D, Zeng D Z, et al. Experimental studies on corrosion of cement in CO₂ injection wells under supercritical conditions [J]. Corros. Sci., 2013, 74: 13

[3] Pfennig A, Wiegand R, Wolf M, et al. Corrosion and corrosion fatigue of AISI 420C (X46Cr13) at 60 °C in CO₂-saturated artificial geothermal brine [J]. Corros. Sci., 2013, 68: 134

[4] 郑家桑, 吕占鹏. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素 [J]. 石油学报, 1995, 16(3): 134

[5] Schmitt G A, Mueller M A. Critical wall shear stresses in CO₂ corrosion of carbon steel [A]. Corrosion 99 [C]. Houston: NACE, 1999

[6] Xia Z, Chou K C, Szkarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of carbon steel in CO₂-containing NaCl brine [J]. Corrosion, 1989, 45(8): 636

[7] Coutinho C M L M, Magalhães F C M, Araújo-Jorge T C. Scanning electron microscope study of biofilm formation at different flow rates over metal surfaces using sulphate-reducing bacteria [J]. Biofouling, 1993, 7(1): 19

[8] Graham B, David T P. Surface charge characteristics of sulphate-reducing bacteria and the initiation of a biofilm on mild steel surfaces [J]. Biofouling, 1990, 2(4): 299

[9] Iwona B B, Cheung C W, Johnson D B, et al. Comparative studies of bacterial biofilms on steel surfaces using atomic force microscopy and environmental scanning electron microscopy [J]. Biofouling, 1996, 10(1-3): 65

[10] Newman R C, Webster B J, Kelly R G. The electrochemistry of SRB corrosion and related inorganic phenomena [J]. ISIJ Int., 1991, 31(2): 201

[11] Beech I B, Sunner J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals [J]. Current Opinion Biotechnol., 2004, 15(3): 181

[12] Wang H, Hu C, Hu X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46(4): 1070

[13] Monticelli C, Frignani A, Trabanelli G. Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solutions [J]. J. Appl. Electrochem., 2002, 32(5): 527

[14] 尹成先, 兰新哲, 冯耀荣等. 在高CO₂和Cl⁻环境中硫脲的缓蚀行为及其对复配缓蚀剂性能的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(5): 334

[15] 吕战鹏, 郑家桑, 刘江鸿等. 硫脲衍生物对CO₂饱和水溶液中碳钢缓蚀性能的研究 [J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(1): 18

[16] Nam N D, Bui Q V, Mathesh M, et al. A study of 4-carboxyphenylboronic acid as a corrosion inhibition for steel in carbon dioxide containing environments [J]. Corros. Sci., 2013, 76: 257

[17] 刘宏芳, 许立铭. 硫酸盐还原菌生物膜下钢铁腐蚀研究概况 [J]. 油田化学, 2000, 17(1): 93